

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/010919  
02.8.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-283985  
[ST. 10/C]: [JP2003-283985]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

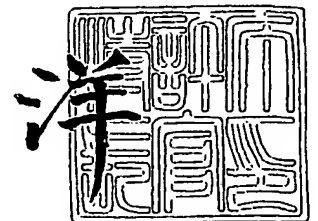
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3083557

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P150426000  
【提出日】 平成15年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 33/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区登戸 3 8 1 6 番地 三菱レイヨン株式会社  
                        東京技術・情報センター内  
    【氏名】 関田 真理  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区登戸 3 8 1 6 番地 三菱レイヨン株式会社  
                        東京技術・情報センター内  
    【氏名】 伊藤 公一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式  
                        会社商品開発研究所内  
    【氏名】 笠井 俊宏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006035  
    【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社  
    【代表者】 皇 芳之  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010054  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

コア重合体とシェル重合体とからなるコアシェル構造を有する一次粒子からなり、コア重合体およびシェル重合体にメチルメタクリレート単量体単位を有し、コア重合体におけるメチルメタクリレート単量体単位の含有率がシェル重合体におけるメチルメタクリレート単量体の含有率より少ないアクリル系重合体と可塑剤とからなる成形材料用樹脂組成物

**【請求項 2】**

重量平均分子量が20万～500万であるアクリル系重合体を用いることを特徴とする成形材料用樹脂組成物。

**【請求項 3】**

一次粒子の平均粒子径が250nm以上であるアクリル系重合体を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の成形材料用樹脂組成物。

**【請求項 4】**

請求項1～3の何れか1項記載の成型材料用樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】成形材料用樹脂組成物およびこれを用いた成形品

## 【技術分野】

【0001】

本発明はアクリル系重合体と可塑剤とからなる成形材料用樹脂組成物に関するものである。

## 【背景技術】

【0002】

アクリル系樹脂は透明性や耐候性に優れており、カレンダー成形、押出成形、射出成形法等による成形材料として用いられている。

例えばTダイ押出法で成形されたアクリル樹脂フィルムはポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の成形品の表面保護などに使用されている。また、従来に用いられている軟質塩化ビニル樹脂フィルムに比べて、軟質アクリル系樹脂フィルムは耐候性に優れることが知られている。(例えば特許文献1)

【特許文献1】特開2000-103930号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記アクリル系樹脂組成物を成型加工用樹脂組成物として使用するに際しては、成形品を可塑化するために可塑剤等を添加するが、成形時の成形性が低く、更には得られる成形品の硬度、引裂強度が低くなることや、可塑剤のブリードアウトが発生するという課題を有していた。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の要旨は、コア重合体とシェル重合体とからなるコアシェル構造を有する一次粒子からなり、コア重合体およびシェル重合体にメチルメタクリレート単量体単位を有し、コア重合体におけるメチルメタクリレート単量体単位の含有率がシェル重合体におけるメチルメタクリレート単量体の含有率より少ないアクリル系重合体と可塑剤とからなる成形材料用樹脂組成物にある。

【発明の効果】

【0005】

本発明の成形材料用樹脂組成物は、成形を行う際の加工性に優れるだけでなく、硬度、引裂強度に優れ、更にはブリードアウトがない成形品をうることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本願発明において、(メタ)アクリル酸はアクリル酸及び/又はメタクリル酸を、(メタ)アクリレートはアクリレート及び/又はメタクリレートを表す。また、「一次粒子」とは重合体を構成する最小単位の粒子を指す。

本発明のアクリル系重合体はコアシェル構造を有する一次粒子からなる。コアシェル構造とは、異なる組成のモノマー混合物を多段階にわけてシード重合することによって得られるものを言う。なお、「シード重合」とは、あらかじめ調製された重合体粒子をシード(種)とし、これに単量体を吸収・重合させて粒子を成長させる重合方法を指す。

本発明の成形材料用樹脂組成物に用いるアクリル系重合体は、コア重合体とシェル重合体とからなるコアシェル構造を有する一次粒子からなる。

シェル部の厚みは、特に限定はされないが、一次粒子径の約10%以上であることが好ましい。

【0007】

また、アクリル系重合体は、コア重合体およびシェル重合体にメチルメタクリレート単量体単位を有し、コア重合体におけるメチルメタクリレート単量体単位の含有率がシェル重合体におけるメチルメタクリレート単量体の含有率より少ない構成を有する。

コア重合体が含有するメチルメタクリレート単量体単位の含有率は、0.01~90mol%が好ましく、より好ましくは10~80mol%である。

メチルメタクリレート単量体単位の含有量が0.01mol%未満となると、コア重合体の可塑剤に対する相溶性が高くなりすぎることにより、粘着性が高くなる傾向にある。また、含有率が90mol%を越えると、コア重合体の可塑剤に対する相溶性が低くなり、コア重合体の本来の目的である可塑剤保持性が低下してしまい、可塑剤のブリードアウトが増加する傾向にある。

コア重合体には、その他の共重合可能な単量体を使用することができる。

#### 【0008】

シェル重合体が含有するメチルメタクリレート単量体単位の含有率は、50~100mol%、より好ましくは60~100mol%である。

メチルメタクリレートの含有率が50mol%未満であると、アクリル系重合体を回収する際の凝固性が悪くなる傾向にある。

#### 【0009】

本発明に用いるアクリル系重合体においては、メチルメタクリレート20~85mol%、 $C_2 \sim C_8$ の脂肪族アルコール及び／又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル15~80mol%、その他の共重合可能な単量体0~30mol%(各単量体の合計量が100mol%)からなる単量体混合物を重合することにより得られる重合体を、コア重合体として用いることが好ましい。

また、本発明においては、メチルメタクリレート20~79.5mol%、 $C_2 \sim C_8$ 脂肪族アルコール及び／又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル5~40mol%、カルボキシル基又はスルホン酸基含有単量体0.5~10mol%、その他の共重合可能な単量体0~30mol%からなる単量体混合物を重合することにより、シェル重合体とすることが好ましい。

#### 【0010】

前記 $C_2 \sim C_8$ の脂肪族アルコール及び／又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルは特に限定しないが、例えばエチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート等の直鎖脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類、又はシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の環式脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類等が利用できる。中でも好ましくは、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレートが利用できる。これらのモノマーは容易に入手することができ、工業的な実用化の点で有意義である。

#### 【0011】

前記カルボキシル基又はスルホン酸基含有モノマーとしては特に限定せず、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー、アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー等が利用できる。好ましくはメタクリル酸、アクリル酸でありこれらは工業的に安価で容易に入手することができ、他のアクリル系モノマー成分との共重合性も良く生産性の点でも好ましい。

またこれらの酸基含有モノマーはアルカリ金属などの塩になっていることも可能であり、例えばカリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等が挙げられる。これらは水媒体中で重合する際に塩の形になることも可能であり、また重合後に塩

の形になることも可能である。

#### 【0012】

コア重合体及びシェル重合体で用いる、その他の共重合可能なモノマーとしては、例えばラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のC9以上のアルコールの（メタ）アクリレート類；アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート類；N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のアクリルアミド及びその誘導体；スチレン及びその誘導体；酢酸ビニル；ウレタン変性アクリレート類；エポキシ変性アクリレート類；シリコン変性アクリレート類等が広く利用可能であり、用途に応じて使い分けることができる。

#### 【0013】

本発明に用いるアクリル系重合体は、その重量平均分子量が、20万～500万の範囲内にあることが好ましい。重量平均分子量が20万未満であると、樹脂組成物の成形により得られる成形品の引裂強度等の物性が低下する傾向にある。また、500万を超えると樹脂組成物の成型加工性が低下する傾向にある。アクリル系重合体の重量平均分子量は、成形性の観点から20～300万が更に好ましく、最も好ましくは、50万～200万である。

また、本発明のアクリル系重合体は、一次粒子の平均粒子径が250nm以上であるアクリル系重合体を用いることが好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いる可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル等のフタル酸ジアルキル系、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルベンジル系、フタル酸アルキルアリール系、フタル酸ジベンジル系、フタル酸ジアリール系、リン酸トリクレシル等のリン酸トリアリール系、リン酸トリアルキル系、リン酸アルキルアリール系、アジピン酸エステル系、エーテル系、ポリエステル系、エポキシ化大豆油等の大豆油系等が利用可能である。これらは、それぞれの可塑剤が有する特色により適宜選択して配合することができる。

これらのうち、工業的に安価で入手しやすいこと、また作業性、低毒性などの点から、フタル酸エステル系可塑剤が好ましい。

またこれらの可塑剤は1種を単独で用いるだけでなく、目的に応じて2種以上の可塑剤を混合して用いることも可能である。

#### 【0015】

本発明に用いるアクリル系重合体の製造方法は、上述した組成と構造が得られる限り特に限定せず、たとえばシード重合によりコアシェル構造を有する粒子を調製し、これをスプレードライ法（噴霧乾燥法）又は凝固法により固形分を回収する方法などが挙げられる。

コアシェル構造を有するアクリル系重合体のうち、特に1次粒子の粒径が250nm以上であるアクリル系重合体を得るためには、シード重合を何回も繰り返すことにより粒子を成長させる方法、ソープフリー重合によって重合体を得る方法、乳化剤の量を制限する方法、乳化力の弱い乳化剤又は保護コロイド等を用いる方法などにより製造可能である。

このうち、好ましくは、ソープフリー重合により比較的大きな粒子径を有するシード粒子を調製しておき、シード粒子の存在下に単量体混合物を逐次滴下していくシード重合を用いることが、工業的に簡便な方法である。

## 【0016】

さらに好ましくは、水を主成分とする媒体中で、20℃において該媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有し、かつその重合体は該媒体に溶解しない単量体を、媒体中に乳化剤ミセルが存在しない状態において水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合せしめ、重合体分散液を調製し、さらに上記の重合体分散液に対して単量体混合物を滴下して被覆された重合体分散液を得る方法が好適である。

この理由は、媒体に対して0.02質量%未満の溶解度しか有さない単量体の場合はソープフリー重合自体がきわめて進行しにくいからである。また単量体から得られる重合体が該媒体に溶解してしまう場合、粒子の形成が行われなくなるから、そもそも重合体粒子を得ることができない。また媒体中に乳化剤ミセルが存在する場合、当然のことながらソープフリー重合の定義から外れるため、不適当であることは言うまでもない。この手法を用いることにより、工業的に簡便で、かつスケールの発生や新粒子の発生などが抑制され、安定に目的とする粒子を得ることができるため有利である。

## 【0017】

本発明に用いるアクリル系重合体は、コアシェル構造を有する一次粒子からなるものであるが、二次以上の高次構造は特に限定されず、例えば一次粒子が弱い凝集力で凝集した粒子、強い凝集力で凝集した粒子、熱により相互に融着した粒子といった二次構造をとったものでもよい。

さらにはこれらの二次粒子を顆粒化などの処理によって、より高次の構造を持たせることも可能である。これらの高次構造は、例えば微粒子の粉立ちを抑制したり流動性を高める等、作業性を改善する目的で行うこともできるし、微粒子の可塑剤に対する分散状態を改質する等、物性の改善のために行うこともでき、用途と要求に応じて適宜設計することが可能である。

## 【0018】

本発明で用いるコアシェル構造を有する一次粒子からなるアクリル系重合体は、コア重合体とシェル重合体がグラフト交叉剤によってグラフト結合されていてもよい。この場合のグラフト交叉剤としてはアリルメタクリレート等が利用できる。

また、コア重合体及び／又はシェル重合体が架橋されていてもよい。この場合に用いる架橋性単量体としては、多官能単量体を利用することができる。また多官能単量体以外にも、二価以上のアルカリ金属又は多官能アミン類などを添加することによりカルボキシル基又はスルホン酸基とのイオン架橋を行わせることも可能である。

## 【0019】

本発明の成形材料用樹脂組成物には、用途に応じて各種の添加剤（材）を配合することが可能である。例えば炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ベンナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム等の充填材、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、ミネラルターベン、ミネラルスピリット等の希釈剤、消泡剤、防霉剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、安定剤、加工助剤、滑剤、耐衝撃改質剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、つや消し剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤等を自由に配合することが可能である。

## 【0020】

本発明において、アクリル系重合体と可塑剤との配合方法は、特に限定されるものではないが、単純にブレンドした場合、(1)粉体状になるもの、(2)ゲル状の塊になるもの、(3)ゾル状になるものの3種類に大きく分けられる。

(1)の場合は従来の軟質塩化ビニル樹脂の代替材料として塩化ビニル加工用設備で取り扱うことができるが、(2)、(3)の場合は従来の加工用設備で取り扱えない場合もある。この様な課題は、予め樹脂組成物を加熱溶融し、ペレットとしてくことにより解決することができる。

## 【0021】

本発明の樹脂組成物は、Tダイ押出、異型押出、溶液キャスト、インフレーション、カレンダー、射出、ブロー、真空成形など従来より知られる各種の成形法にて成形すること

ができる。

カレンダー法には、例えば、従来より塩化ビニルフィルムの成形に用いられているような押出機、バンバリーミキサー等の混練機、複数本の金属ロールよりなる製膜装置、および、得られたフィルムを巻き取る巻取機より構成される設備を用いることができる。この場合、混練機での混練状態、ロール製膜装置でのバンク状態、および、ロール面からの剥離性が、成形性の良悪を判断する上で重要である。

#### 【0022】

本発明の成形材料用樹脂組成物を成形して得たフィルムまたはシートは、そのみで用いるほか、基材の表層として用いたり、あるいは基材の表層が三層以上の場合はその中間層として用いることができる。

前記の基材としては、各種の熱可塑性樹脂からなる基材を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。また、本発明の樹脂組成物と熱融着しない樹脂や木材、鋼板等の基材等であっても、接着剤を使用して貼り合わせることは可能である。

積層物の製造法としては、特に制限なく各種の積層方法が採用できるが、加熱ロールを用いる熱ラミネーション法が好ましい。

このフィルムまたはシートは、容易に印刷を施すことが可能であり、その意匠効果を著しく高めることができる。また、エンボス加工、粘着加工、表面硬化を施すことも可能である。

フィルムまたはシートの工業用途の具体例としては、農業用ビニルハウス、マーキングフィルム、ポスター、壁紙、発泡シート、屋外用塩ビレザー、塩ビ鋼板の屋根材および外壁材、自動車内外装、家具等の塗装代替、エレベーター内装、雨樋、床材、波板、化粧柱、バインダー、照明の表皮材、断熱フィルム等が挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0023】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、下記実施例における部数はすべて重量基準である。

##### 【重合体粒子A1の製造】

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート420.8g、n-ブチルメタクリレート398.2g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート533.1g、n-ブチルメタクリレート199.1g、メタクリル酸24.08g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コアモノマー混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの9/10の量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25



000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A1を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0024】

##### [重合体粒子A2の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート245.6g、n-ブチルメタクリレート348.5g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート693.0g、n-ブチルメタクリレート258.9g、メタクリル酸31.36g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）4.90g、純水245.0gを混合攪拌して乳化したもの）を1.75時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）9.10g、純水455.0gを混合攪拌して乳化したもの）を3.25時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A2を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0025】

##### [重合体粒子A3の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート456.0g、n-ブチルメタクリレート348.5g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート470.0g、n-ブチルメタクリレート288.7g、メタクリル酸12.04g、2-ヒドロキシシエチルメタクリレート18.20g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残りの9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A3を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0026】

##### [重合体粒子A4の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート589.1g、n-ブチルメタクリレート557.5g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート319.9g、n-ブチルメタクリレート119.4g、メタクリル酸14.42g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水910gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）9.80g、純水490.0gを混合攪拌して乳化したもの）を3.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）4.20g、純水210.0gを混合攪拌して乳化したもの）を1.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A4を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0027】

##### [重合体粒子A5の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート280.6g、n-ブチルメタクリレート597.2g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート533.1g、n-ブチルメタクリレート199.1g、メタクリル酸24.08g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水910gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレ

ックスOーTP) 7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの)を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8型)を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A5を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0028】

##### [重合体粒子A6の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート592.6g、n-ブチルメタクリレート452.9g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート392.8g、n-ブチルメタクリレート111.4g、グリシジルメタクリレート27.86g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ペレックスOーTP)9.10g、純水455.0gを混合攪拌して乳化したもの)を3.25時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(シェルモノマー混合物Msの全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ペレックスOーTP)4.90g、純水245.0gを混合攪拌して乳化したもの)を1.75時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8型)を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A6を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0029】

##### [重合体粒子A7の製造]

コア重合体形成用単量体混合物Mcとして、メチルメタクリレート420.8g、n-ブチルメタクリレート398.2g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物Msとして、メチルメタクリレート673.4g、メタクリル酸39.76g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(前記コア重合体形成用単量体混合物Mcの残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ペレックスOーTP)7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの)を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液(前記シェル重合体形成用単量体

混合物M<sub>s</sub>の全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したものを2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A7を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0030】

##### 〔重合体粒子A8の製造〕

コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>として、メチルメタクリレート561.1g、2-エチルヘキシルアクリレート258.0g、を均一に混合したものをを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>として、メチルメタクリレート631.3g、2-エチルヘキシルアクリレート74.62g、メタクリル酸24.08g、を均一に混合した。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の1/10量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したものを）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>の全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したものを）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子A8を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0031】

##### 〔重合体粒子B1の製造〕

コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>として、メチルメタクリレート561.1g、n-ブチルメタクリレート199.1g、を均一に混合したものをを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>として、メチルメタクリレート420.8g、n-ブチルメタクリレート358.4g、メタクリル酸24.08g、を均一に混合したものをを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-TP）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したものを）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液

を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>の全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-T<sub>P</sub>）7.00g、純水350.0gを混合攪拌して乳化したもの）を2.5時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子B<sub>1</sub>を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0032】

##### [重合体粒子B<sub>2</sub>の製造]

コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>として、メチルメタクリレート392.8g、n-ブチルメタクリレート139.3g、を均一に混合したものを用いた。

また、シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>として、メチルメタクリレート547.1g、n-ブチルメタクリレート465.8g、メタクリル酸31.36g、を均一に混合したものを用いた。

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の1/10の量を投入し、150rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、28gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.70gを一度に添加し、ソープフリー重合を開始し、そのまま80℃にて攪拌を60分継続し、シード粒子分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記コア重合体形成用単量体混合物M<sub>c</sub>の残り9/10量と、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-T<sub>P</sub>）4.90g、純水245.0gを混合攪拌して乳化したもの）を1.75時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（前記シェル重合体形成用単量体混合物M<sub>s</sub>の全量、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックスO-T<sub>P</sub>）9.10g、純水455.0gを混合攪拌して乳化したもの）を3.25時間かけて滴下し、引き続き80℃にて1時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8型）を用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子B<sub>2</sub>を得た。

得られた重合体粒子の重量平均分子量、1次粒子の粒子径を表1に示した。

#### 【0033】

##### [弾性体含有多層重合体C<sub>1</sub>の製造]

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.05部、乳化剤（東邦化学（株）製、商品名フォスファノールLO529）0.48部を加え、70℃に昇温した後、イオン交換水5部に対して、SFS0.48部、硫酸第一鉄0.4ppm、EDTA1.2ppmを加えた混合物を一括投入する。次にBA84.0部、St16.0部、AMA0.9部、t-BH0.3部、前記乳化剤1.0部からなる混合物を185分間で滴下した後、120分間保持して軟質最内層の重合を行った。続いてイオン交換水5部に倒してSFS0.12部を加えた混合物を一括投入し、15分後にMMA58部、MA2部、n-OM0.25部、t-BH0.09部、前記乳化剤0.4部からなる混合物を90分間かけて滴下した後、60分間保持して硬質最外層の重合を完結させて、弾性体含有重合体（C<sub>1</sub>）のラテックスを得た。得られたラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固した後、ポリマーに対し20倍量の純水で洗浄、脱水、乾燥を行い弾性体含有重合体（C<sub>1</sub>）の粉末を得た。

#### 【0034】

【表 1】

重合体 粒子	単量体組成 (mol %)		コア/シェル比 (mol 比)	重量平均 分子量	粒子径 (nm)
	コア (Mc)	シェル (Ms)			
A 1	MMA/nBMA 60/40	MMA/nBMA/MAA 76/20/4	50/50	700,000	350
A 2	MMA/nBMA 50/50	MMA/nBMA/MAA 76/20/4	35/65	800,000	340
A 3	MMA/nBMA 65/35	MMA/nBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2	50/50	900,000	400
A 4	MMA/nBMA 60/40	MMA/nBMA/MAA 76/20/4	70/30	1000,000	1460
A 5	MMA/nBMA 40/60	MMA/nBMA/MAA 76/20/4	50/50	800,000	1410
A 6	MMA/nBMA 65/35	MMA/nBMA/GMA 80/16/4	65/35	600,000	450
A 7	MMA/nBMA 60/40	MMA/MAA 96/4	50/50	800,000	380
A 8	MMA/2EHA 80/20	MMA/2EHA/MAA 90/6/4	50/50	1800,000	300
B 1	MMA/nBMA 80/20	MMA/nBMA/MAA 60/36/4	50/50	1000,000	350
B 2	MMA/nBMA 80/20	MMA/nBMA/MAA 60/36/4	35/65	700,000	340

## 【0035】

## 実施例、比較例

アクリル系重合体 A 1～A 8、B 1～B 2、C 1 と、フタル酸ジオクチル (DOP)、フタル酸ジイソノニル (DINP) を表 2 に示した割合で計量し、バンバリーミキサーにて攪拌し、コンパウンドを得た。

表 2 の配合処方に従って配合したコンパウンドを、異方向 2 軸押出機を用いてペレット化した。

このペレットを、8 インチテストロールを使用して設定温度 160℃ で混練し、シートを作成した。

ロール成形における加工性および得られたシートの各種物性を評価した結果を第 2 表に示す。なお、各評価は以下の方法により行った。

## (1) バンク状態

バンクが均一な状態で回転しているときを○とし、そうでないときを×とした。

## (2) 硬度

JIS K 7202 記載の方法に準拠し、厚さ 1mm のロールシートを 6 枚重ねてプレス成形を行い、得られたシートの硬度を硬度計を用いて測定した。

## (3) 引裂強度

JIS K 6252 記載の方法に準拠し、厚さ 1mm のロールシートを切り込み有りアングル型の金型で打ち抜き試験機を用いて打ち抜き、インストロン引張試験機で、引張速度: 200mm/min、チャック間: 60mm で引裂強度の測定を行った。(単位: N/mm<sup>2</sup>)

## (4) プリードアウト性

ロール成形により得られたシート2枚をガラス板に挟み、荷重 ( $10 \text{ kg} / 100 \text{ cm}^2$ ) をかけた状態で、ギアオープン中に  $100^\circ\text{C}$  で120分静置した後、目視にてシートの表面状態を観察した。

○: プリードアウトなし      ×: プリードアウト有り

【0036】

【表2】

	配合物 (質量部)			加工性、物性			
	重合体	可塑剤	添加剤	バンク 状態	硬度	引裂強度	プリードア ウト性
実施例 1	A 1 (100)	DOP (100)		○	10	10	○
実施例 2	A 2 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 3	A 3 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 4	A 4 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 5	A 5 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 6	A 1 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 7	A 6 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 8	A 7 (100)	DINP (100)		○	10	10	○
実施例 9	A 8 (100)	DINP (100)	メブリン L1000 (5)	○	10	10	○
実施例 10	A 5 (100)	DINP (75)		○	20	20	○
実施例 11	A 5 (100)	DINP (50)		○	30	30	○
実施例 12	A 5 (100)	DINP (25)		○	40	40	○
比較例 1	B 1 (100)	DOP (100)		×	*1	*1	×
比較例 2	B 1 (100)	DINP (100)		×	*1	*1	×
比較例 3	B 1 (100)	DINP (75)		×	*1	*1	×
比較例 4	B 1 (100)	DINP (50)		×	30	10	×
比較例 5	B 1 (100)	DINP (25)		×	40	20	×
比較例 6	A'1 (100)	DINP (100)		×	15	5	×
比較例 7	A'2 (100)	DINP (100)		×	15	5	×

\*1: ロールによるシートの成形不可 (プリード激しい)

## 【0037】

表2中の略号は以下の通りである。

メタブレンL1000：アクリル系高分子滑剤（三菱レイヨン(株)製）

メタブレンP530A：アクリル系加工助剤（三菱レイヨン(株)製）

## 【産業上の利用可能性】

## 【0038】

本発明の成形材料用樹脂組成物は、塩ビが従来広く使用されている各種用途、例えばパッキング、ガスケット、壁紙等の内装品、玩具、日用品、雑貨などの各種、フィルム、シート、異型押出成形品、射出成形品等の成形やに広く使用することができる。



**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 成形時の成形性が高く、更には得られる成形品の硬度、引裂強度が高く、可塑剤のブリードアウトが低い成形材料用樹脂組成物を提供すること。

**【解決手段】** コア重合体とシェル重合体とからなるコアシェル構造を有する一次粒子からなり、コア重合体およびシェル重合体にメチルメタクリレート単量体単位を有し、コア重合体におけるメチルメタクリレート単量体単位の含有率がシェル重合体におけるメチルメタクリレート単量体の含有率より少ないアクリル系重合体と可塑剤とからなる成形材料用樹脂組成物。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 9 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社